



北京理工大学“985 工程”国际交流与合作专项资金资助图书

The Self-assembly of Cyclodextrins

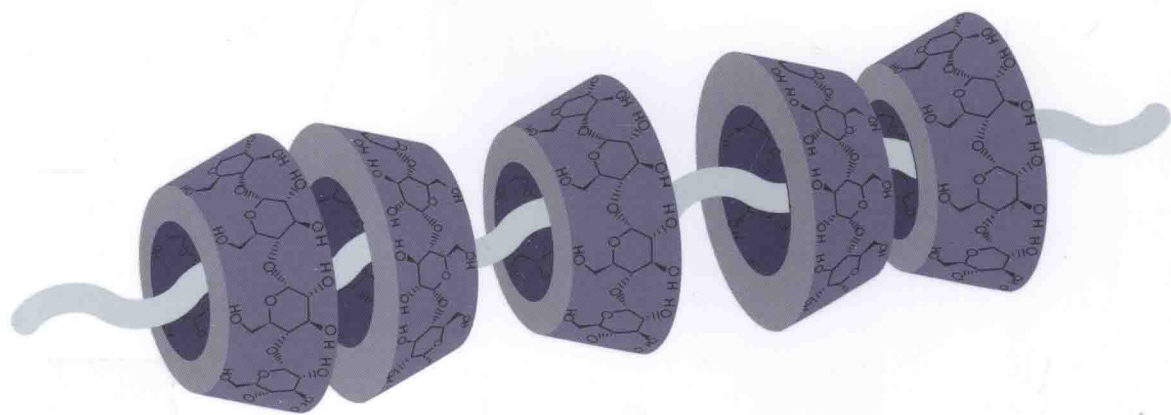
The Preparation and Application of a Novel Supramolecular Material

环糊精自组装

——一种新型超分子材料的制备与应用

叶霖 (Lin Ye) 邓维 (Wei Deng) 杨成 (Cheng Yang)
王锦 (Jin Wang) 冯增国 (Zengguo Feng)

编著



北京理工大学“985 工程”国际交流与合作专项资金资助图书

环糊精自组装

——一种新型超分子材料的 制备与应用

叶霖 (Lin Ye) 邓维 (Wei Deng)
杨成 (Cheng Yang) 王锦 (Jin Wang) 编著
冯增国 (Zengguo Feng)

 **北京理工大学出版社**

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 提 要

具有智能性、动态可逆性和组合性的超分子材料是全然不同于传统材料的具有广泛用途的新材料,而通过自组装过程制备的环糊精包结物是超分子材料中的研究热点和发展方向。

本书首先从超分子化学的角度介绍了环糊精包结物的基本概念、发展历程、制备与表征方法等基本理论,然后详细地综述了该材料在分子开关、药物控释体系、基因载体材料、水凝胶、光电材料和杂化纳米材料等领域的最新应用。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

环糊精自组装:一种新型超分子材料的制备与应用/叶霖等编著. —北京:北京理工大学出版社, 2013. 11

ISBN 978-7-5640-8364-9

I. ①环… II. ①叶… III. ①环糊精-研究 IV. ①O636.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第229201号

出版发行/北京理工大学出版社有限责任公司

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010) 68914775 (总编室)

82562903 (教材售后服务热线)

68948351 (其他图书服务热线)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/北京地质印刷厂

开 本/710毫米×1000毫米 1/16

印 张/17

字 数/272千字

版 次/2013年11月第1版 2013年11月第1次印刷

定 价/42.00元

文案编辑/王玲玲

责任编辑/王玲玲

责任校对/周瑞红

责任印制/王美丽

图书出现印装质量问题,请拨打售后服务热线,本社负责调换

前言

超分子化学是新世纪化学最重要的发展方向之一，它超越了传统化学所关注的化学键的断裂与生成，而专注于分子间的确定、识别与配位。环糊精自组装是超分子化学的典型代表和重要内容。化学是一门使人类生活得更美好的学科，过去几百年间，近代化学的发展也完美地诠释了这个涵义。顺理成章地，超分子化学也需要从理论走向应用，从实验室走向社会，并最终造福人类。

自 1903 年 β -环糊精被发现以来，环糊精的制备、性质与应用等研究取得了巨大的进展。近几十年来，环糊精已经实现了工业化生产，并在医学、食品、农业、化妆品及分析化学等领域得到了广泛的应用。尤其是环糊精可以与各种药物客体分子通过自组装形成环糊精包结物的特点，使其在药物制剂领域日益显示出独特的应用价值。一些环糊精包结物药物，如环糊精前列腺康和环糊精吡罗昔康包结物等药物制剂已经在欧洲上市。

20 世纪 90 年代，Harada 发现环糊精可以与线性聚合物分子自组装形成项链状的包结物（聚轮烷），从而将环糊精的自组装从小分子领域扩展到了高分子领域。而高分子材料无疑是现代的主流材料之一，是纳米科技、电子、医学、农业和可持续发展等领域高端研究的“主角”。高分子材料具有优越的可加工性能和可修饰性，可以将多种功能集中在一种材料上，并且这种材料可以被加工成任意形状。因此，兼具了共价键连接聚合物的高性能和非共价键连接超分子化合物的智能响应特性的聚轮烷，成为一种颇具发展潜力的新型超分子材料。

本书以环糊精与高分子的包结物聚轮烷为重点，依照从理论到应用的顺序，依次介绍聚轮烷的制备方法，环糊精及环糊精包结物的分子自组装，环糊精自组装在手性光化学中的应用以及环糊精包结物在分子开关、药物载体、基因转染、水凝胶、光电传感器、有机-无机杂化材料等领域的应用等内容。本书力图比较全面地总结和介绍以聚轮烷为代表的环糊精包结物的制备及应用，希望能够进一步推动关于环糊精自组装的各种研究，

使其在将来能够广泛地应用于人们生产生活的各个领域，使人类生活变得更美好。

本书由北京理工大学的叶霖和冯增国，上海大学的邓维，大阪大学和四川大学的杨成与东京工业大学的王锦共同编写。其中，叶霖、冯增国负责第1、5、6、9、10章的编写工作，邓维负责第7章的编写工作，杨成负责第4章的编写工作，王锦负责第2、3、8章的编写工作。此外，北京理工大学的高则名和四川大学的姚家斌参与了部分编写工作，在此表示深深的谢意。本书的作者都长期从事环糊精自组装研究，书中的许多内容都来自自身的科研成果，因此，本书内容新颖，较好地反映了环糊精自组装研究的最新研究成果，具有较高的参考意义和借鉴价值。本书可作为高等院校本科生及研究生、有关专业院所的研究人员的参考书。

如同超分子化学一样，环糊精自组装也处在不断的发展和进步之中，因此，本书中必然会存在一些不足和疏漏；另外，限于作者的知识结构和水平，本书中可能存在一些错误和不妥之处，一并敬请读者不吝指正。

作 者
于北京

第 1 章 环糊精包结物概述	1
1.1 超分子化学与环糊精包结物	1
1.2 环糊精包结物的特点和发展历程	6
1.3 环糊精包结物材料的应用领域	21
参考文献	24
第 2 章 环糊精包结物的种类及其制备方法	35
2.1 轮烷与索烃	35
2.2 准轮烷与聚轮烷	36
2.3 主链包结型的聚轮烷	44
2.4 侧链包结型的聚轮烷	48
2.5 小分子环糊精包结物	50
2.6 环糊精的修饰	54
参考文献	56
第 3 章 环糊精及环糊精包结物在分子自组装中的应用	63
3.1 主链型的环糊精包结物的分子自组装	63
3.2 侧链型的环糊精包结物的分子自组装	70
3.3 其他类型的环糊精包结物的分子自组装	72
参考文献	75
第 4 章 环糊精及其衍生物应用于手性光化学反应	79
4.1 简介	79

4.2	基于 CD 的单分子不对称光反应	81
4.3	基于 CD 的双分子不对称光反应	86
4.4	总结及展望	91
	参考文献	92
第 5 章	可作为分子开关的刺激-响应型环糊精包结物	97
5.1	刺激-响应型环糊精包结物概述	97
5.2	环糊精包结物分子开关概述	99
5.3	包结和去包结型的分子开关	103
5.4	竞争包结型的分子开关	107
5.5	不依赖于环糊精与客体包结作用的分子开关	115
5.6	环糊精包结物分子开关的应用	118
	参考文献	127
第 6 章	环糊精包结物在药物及药物控释体系中的应用	133
6.1	概述	133
6.2	基于环糊精-药物分子包结物的药物制剂	134
6.3	基于环糊精-聚合物包结物的智能药物控释体系	136
6.4	环糊精载药微球	150
	参考文献	152
第 7 章	作为基因载体材料的环糊精包结物材料	157
7.1	聚轮烷构型的基因载体	159
7.2	侧链分子识别的基因载体	164
7.3	星形聚合物基因载体	167
7.4	树枝状的基因载体	171
7.5	其他结构的环糊精包结物基因载体材料	172
	参考文献	175
第 8 章	作为水凝胶的环糊精包结物材料	181
8.1	基于环糊精包结物的物理凝胶	181
8.2	基于环糊精包结物的化学凝胶	187

8.3 基于环糊精包结物的第三种凝胶——滑环胶	190
8.4 基于环糊精包结物的刺激响应性凝胶	196
8.5 基于环糊精包结物的纳米凝胶	200
参考文献	203
第9章 环糊精包结物在光化学和电化学传感器中的应用 ...	209
9.1 概述	209
9.2 基于环糊精包结物的光传感器	210
9.3 基于环糊精包结物的电化学传感器	216
9.4 基于环糊精与卟啉包结物的光电器件	219
9.5 环糊精包结物在染料敏化太阳能电池材料中的运用	225
9.6 环糊精包结物液晶材料	226
参考文献	227
第10章 基于环糊精包结物的有机-无机杂化材料	235
10.1 环糊精-TiO ₂ 杂化材料	236
10.2 环糊精-SiO ₂ 杂化材料	239
10.3 环糊精-碳纳米管杂化材料	241
10.4 环糊精-石墨烯杂化材料	246
10.5 环糊精在其他杂化材料中的应用	253
参考文献	255

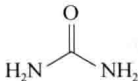
环糊精包结物概述

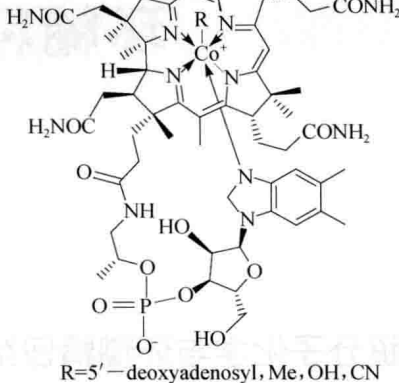
1.1 超分子化学与环糊精包结物

(1) 从分子化学到超分子化学

在宇宙大爆炸之初，物理占据着主导地位，各种基本粒子形成原子。当温度比较温和时，化学随之产生，各种原子组合成越来越复杂的分子，这一过程可以认为是分子化学的范畴。进一步地，不同分子缔合成聚集体和膜。于是，各种生命的原始细胞就出现了。而不同分子间的缔合、聚集乃至自组装的过程，都属于超分子化学的范畴^[1]。

与自然界的演化过程类似，化学作为自然科学的重要分支，也经历了从分子化学到超分子化学的过程。自 1828 年人工合成首个有机分子尿素（图 1-1）以后^[2]，分子化学的时代便正式开始了。从此以后，科学家们发展了一系列高度复杂、有效的方法，合成出了各种各样具有前所未有的复杂结构的分子。例如，Woodward^[3] 和 Eshenmoser^[4] 与上百位合作者共同完成维生素 B₁₂ 的全合成；中国科学院上海生物化学研究所、中国科学院上海有机化学研究所和北京大学生物系三个单位数十位科学家完成结晶牛胰岛素的人工合成^[5]。与尿素相比，维生素 B₁₂ 和结晶牛胰岛素具有非常

(a) 

(b) 

(a) 尿素; (b) B_{12}

分子化学的成就不仅仅局限于科学研究，随着分子化学的发展，化学工业也逐步建立起来。化学工业的出现显著地推动了人们生活方式的改变、经济的发展，以及人类社会的变革与进步。例如，化肥、农药等化学工业产品的出现，使人类的农业生产获得了长足的进步，使农业生产可以在耕地日益减少的情况下养活日益增加的人口。诺贝尔化学奖得主 Seaborg 在纪念美国化学学会成立 100 周年大会上指出：“无论过去、现在还是可预见的将来，再也不可能找到任何一门其他工业，比化肥工业更直接关系到国计民生了……”而硫酸与氯碱工业的建立，带动了大量日化用品的出现和生产，极大地改变了人类社会的面貌。基于有机合成的制药工业则保障着人类的健康。石油化工工业的出现将人类带入了聚合物时代，另一位诺贝尔奖获得者 Flory 在获奖时指出：“我们的时代将是聚合物的时代。”聚合物材料是目前纳米科技、电子、医学、农业和可持续发展领域的高端研究的主角，科学家们致力于充分利用聚合物的所有特性来造福人类。综上，可

以说,分子化学的建立与发展导致了化学工业的建立与发展,而化学工业生产的产品和材料极大地改善了人们的生活,并推动着人类社会的不断进步。

早在20世纪30年代,人们就已经意识到分子间的各种作用力的重要性,尤其在生物学中,这种作用力起着至关重要的作用。在生物学中,这些分子间的相互作用可形成高专一性识别,并导致某些生物过程呈现出高度选择性、高效率、高速率和高度刺激-响应性能。底物与受体蛋白的结合、酶反应、多蛋白质的组装、抗体与抗原的结合、分子信息的读出翻译、基因编码的转译、DNA结合蛋白基因表达的调控、神经转换信号的产生以及细胞识别等具有高度专一性的生物过程都与分子间的相互作用密切相关。而在分子化学的水平上,人们无法达到这种高度选择性、高效率、高速率以及高度刺激-响应性能,因此,化学家们试图将目光从构成分子化学基础的共价键转移到构成超分子化学基础的分子间作用力上,以便构造出具有高度选择性、高效率、高速率和高度刺激-响应性能的人工仿生体系,并且能够不局限于人工仿生体系而创造出高度选择性、高效率、高速率和高度刺激-响应性能的新材料、新体系。一个特别有趣的例子是,20世纪60年代^[6],德国Max-Planck研究所的F. Cramer博士从事索烃(两个环状分子套在一起的机械互锁的超分子结构)研究,他一直无法用实验证实得到的化合物为索烃。一次,他的朋友带一只狗来实验室看他,每当他摇动装有疑似索烃的烧瓶时,狗都狂吠不已,这使他预感到已经得到了索烃。但是,真正得到证实是在10多年后,核磁共振谱证实了索烃的存在。

虽然早在20世纪30年代人们就意识到各种分子间作用力的独特作用,但超分子化学作为一门真正科学建立起来却是近年的事。这是因为,一门学科的形成需要对概念内容、数据之间的联系有深入的认识,需要有较高的检测和实验水平,也需要其他学科的配合。1987年, Pedersen、Cram和Lehn由于其在主-客体化学等方面的研究成就而被授予了诺贝尔化学奖。Lehn在其获奖演说中,明确提出并清楚阐明了超分子化学的概念^[7],其超越了冠醚/主-客体化学等概念的范围。这一概念很快被科学家们接受,越来越多的实验室开始从事超分子化学的研究,有关的论文及学术会议也越来越多,大量有关的学术专著也在近年来相继出版。超分子化学已经越来越成为一个有吸引力的、系统的、有前景的学术领域。

(2) 从超分子化学到超分子材料

超分子化学对以非共价键的弱相互作用力键合起来的复杂有序且具有

特定功能的分子集合进行研究。就像分子化学关注原子与原子之间的化学键一样，超分子化学关注分子与分子之间的相互作用力，一般包括氢键、 π - π 叠合、配位相互作用、静电相互作用、疏水相互作用等非共价键作用力。在典型的超分子形成过程中，首先是分子之间相互结合，而且这种结合是有高度选择性的，最终，结合需要用某种分子间的相互作用来形成。这一过程通常可用确定、识别与配位三个概念来描述。所形成的超分子往往具有很多令人感兴趣的性能，比如高反应活性、高催化活性、阴/阳离子载体、光转化或者能量转移性能、导电性能（分子导线）等。另一方面，通过非共价键连接而形成的超分子化合物，通常还具有很好的刺激响应行为，如力学响应性、电场响应性、磁响应性、光致响应性、温度响应性、pH 响应性等，因而也特别适合作为具有人工智能的智能材料加以应用。鉴于分子化学的有关成果对人类社会的巨大推动作用，人们自然也希望能将超分子化学取得的最新成果转化为实际应用，这就要求超分子化学也能如同传统的化学工业那样，可以生产出可使用的产品和材料。于是，对超分子材料的需求应运而生。

由于各种超分子的结构单元是通过非共价键来连接的，如氢键、 π - π 叠合、配位相互作用等，其作用力远小于共价键，因此，超分子化合物的力学性能往往较差，在作为固体材料，特别是高性能结构材料方面存在着较大局限性，大大限制了超分子材料的广泛应用。然而，有一类通过力学互锁作用（Mechanically Interlocked Interaction）而形成的具有轮烷（Rotaxane）/索烃（Catenae）结构的超分子化合物，特别是兼具共价键连接聚合物的高性能和非共价键连接超分子聚合物的智能响应特性的聚索烃，由于其具有相对较高的力学性能，成为颇具发展潜力的新型超分子材料。轮烷和索烃结构如图 1-2 所示。

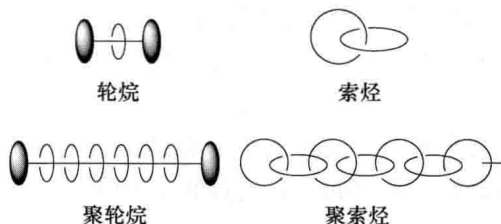


图 1-2 轮烷与索烃的结构示意图

(3) 环糊精包结物

环糊精 (Cyclodextrins, CDs) 是由芽孢杆菌属 (*Bacillus*) 的某些种所产生的葡萄糖转移酶 (CGTase) 作用于淀粉而生成的一类环状低聚糖, 由 Villiers 于 1891 年首次发现。20 世纪 30—50 年代, 最重要的三种环糊精, 即 α -、 β -和 γ -环糊精的结构^[8,9]得到了清楚的表征。

环糊精家族包括三种主要的环状低聚糖, 即 α -、 β -和 γ -环糊精和一些次要量微的环状低聚糖。三种主要环糊精属于天然环糊精, 呈结晶状、均质, 不具有吸湿性, 大环环状结构由 D-吡喃葡萄糖单元通过 α -1,4 糖苷键首尾连接而成。由于空间立体的原因, 科学家已经证明, 如果葡萄糖单元少于六个, 环糊精无法形成。Pulley 和 French 首先提出了大于八个环的环糊精的合成^[10,11]。但是由于产率低、难以纯化等原因, 关于这些大环环糊精的研究较少, 其各种性质也不为人知。近年来, 由 9~19 个葡萄糖单元组成的大环环糊精的纯化问题终于得到了解决, 关于这些大环糊精的研究也逐步地开展起来^[12-17]。

关于环糊精的生产方法, 已经有大量报道, 环糊精也已经基本实现了工业化生产, 其生产方法以酶法为主^[18-24]。酶法生产过程一般包括如下步骤, 即菌种的筛选、培养和 CGTase 制备; 从细菌培养液中分离 CGTase 及酶的纯化、浓缩和粉体化; CGTase 转化淀粉或预水解淀粉为环状和非环状糊精; 从转化混合物中分离环糊精及环糊精的纯化和结晶。环糊精的工业化使其较为价廉易得, 这为研究和开发基于环糊精的超分子材料提供了基础。

由 6、7、8 个葡萄糖单元构成的 α -、 β -和 γ -环糊精的化学特质见表 1-1, 其结构如图 1-3 所示^[25-27]。由于每一个吡喃葡萄糖单元都是椅式构象, 整个分子呈截顶圆锥状腔体结构。所有的仲羟基即葡萄糖单元的 2 位和 3 位羟基均处于截锥状结构的次面 (较阔端), 而所有的伯羟基即葡萄糖单元的 6 位羟基构成了截锥状结构的主面 (较窄端), 内腔表面由 C3 和 C5 上的氢原子和糖苷键上的氧原子构成, 故内腔为疏水环境, 外侧因羟基的聚集而呈亲水状态, 且具有局部的手性空间。这一独特的两亲性结构, 可使环糊精作为“主体”包结不同的疏水性有机、无机小分子以及高分子聚合物链等“客体”化合物, 形成环糊精包结物。显然, 环糊精分子与各类客体的包结是通过范德华力、氢键等非共价键力完成的, 因此, 所形成的环糊精包结物也是典型的超分子化合物。由于环糊精包结物呈现出多种独特

的物理、化学性质,环糊精及其衍生物已发展成为超分子化学中最重要的内容。特别是,由环糊精和各种类型的聚合物包结而形成的聚轮烷,因其兼具共价键连接聚合物的高力学和可加工性能,以及非共价键连接超分子化合物的独特物理、化学性质,成为一类具有良好应用前景的超分子材料。在本书随后的章节中,将全面地介绍各种环糊精包结物,尤其是聚轮烷材料。

表 1-1 环糊精的化学性质

性 质	α -CD	β -CD	γ -CD
相对分子质量	972	1 135	1 297
葡萄糖单元数	6	7	8
内腔直径/nm	0.47	0.60	0.75
环高度/nm	0.79	0.79	0.79

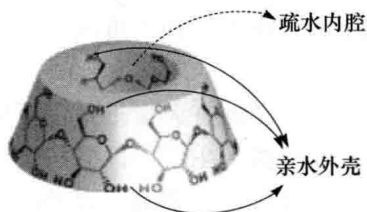


图 1-3 环糊精的结构

1.2 环糊精包结物的特点和发展历程

(1) 环糊精包结物及其形成机理

与客体分子形成包结物是环糊精最重要的特性,所谓的包结(图 1-4),就是环糊精与客体首先通过分子间相互作用完成彼此识别,然后客体分子全部或部分地插入环糊精的空腔的过程。早在 1932 年,Pringshem 就提出,环糊精作为主体分子,具有很强的识别客体分子的能力。后来,Cramer 等^[28]先后合成了 54 个 α -、 β -和 γ -CD 与有机分子的环糊精包结物,并研究了环糊精与这些客体分子之间的相互作用。

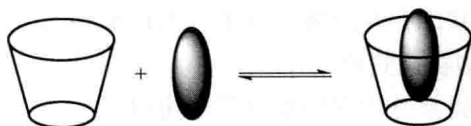


图 1-4 环糊精与客体分子的包结过程

环糊精和客体的包结过程及包结物的稳定性受很多因素的影响，主要可分为化学因素和几何因素两种。下列前两种因素属于几何因素，而后者三者则属于化学因素。

- 主客体尺寸的匹配性。环糊精可以同与其空腔内径相匹配的化合物形成包结物。例如， α -、 β -和 γ -CD 具有大小不同的内径（表 1-1），相应地就可以选择性地包结大小不同的分子。

- 客体分子的几何形状。主要指客体分子的立体效应，如取代空间位置不同的构型异构体等。

- 客体分子的极性与电荷。环糊精包结物的稳定性依赖于客体分子的疏水性。通常，强亲水性离子化客体与环糊精形成包结物的能力很弱，只有弱极性的客体分子才能与环糊精包结。另外，与带有相同电荷的主客体相比，衍生的离子型环糊精与带有相反电荷的客体形成的包结物更稳定。

- 介质环糊精包结物的形成。常需要水或者一些强亲水溶剂的存在，如甲醇、2-甲氧基乙醇等。但大部分有机溶剂因其可以与环糊精形成包结物而不能使用。

- 分子间氢键的形成。在包结过程中，如客体分子可与环糊精形成氢键，则可以增加包结物的稳定性。

在几何因素和化学因素中，几何因素对包结物的形成起决定性作用。Cramer 等人通过大量实验，总结了环糊精包结物的形成过程：

- 水分子从环糊精空穴“逃出”，进入一个使其以气体状态存在的能量环境，从而使范德华力和氢键个数都有所降低，同时，自由水分子变形及三维旋转自由度都相应增加。在这一过程中，只有环糊精的构型能量发生了改变，而水分子和将被包结的客体分子的摆动自由能保持不变。

- 被置换出的水分子由气态浓缩为液态，这一浓缩过程伴有焓和熵的变化。

- 非极性的客体分子从它周围的饱和水壳移出，通常认为水壳移出后的客体分子以一种理想气体的状态存在，而剩下的空壳遭到破坏，重新排列。

- 以理想气体状态存在的客体分子进入环糊精的空腔，通过范德华力和氢键作用力使包结物达到稳定。
- 客体分子暴露部分周围的水分子结构得到恢复。

(2) 环糊精与各种小分子形成的包结物

最早环糊精与客体分子包结物的研究始于 20 世纪 20 年代。1924 年，Pringsheim 和 Steingroever^[29]首次对卤素的环糊精包结物进行了研究。1951 年，Cramer 研究了 I_2 - α -CD 包结物的反射光谱^[30]。Cramer 指出， α -、 β -和 γ -CD 空腔的大小可以通过其与卤素形成包结物的能力进行较好的判断。 α -CD 与 Cl_2 、 Br_2 和 I_2 都能形成包结物， β -CD 能与 Br_2 和 I_2 形成包结物，而 γ -CD 只能与 I_2 形成包结物。这说明， α -、 β -和 γ -CD 的空腔依次增大。在 10℃ 条件下将氯气通入 α -CD 水溶性溶液，会立刻产生细针状氯-环糊精包结物沉淀，而若将 1 g 氯-环糊精包结物溶于水中，将会释放出 20 mL 的氯气。随后，大量的环糊精与各种客体小分子形成的包结物被相继研究和应用，比较常见的客体小分子化合物包括各种气体分子、各种脂溶性的脂肪酸及脂肪酸酯、核酸以及药物分子等，下面将简要介绍。

1) 气体分子及药物挥发油

Cramer 和 Henglein^[31]通过在 0.7~12 MPa，20℃ 条件下将 α -CD 溶液暴露于不同气体中，制备出多种气体结晶包合物，不同气体客体分子形成的环糊精包结物的组成见表 1-2。

表 1-2 不同气体 α -CD 包合物的溶解度及组成

客体分子	溶解度/[g·(100 mL) ⁻¹]	气体质量分数/%	客/主摩尔比
氯气	5.70	1.06	0.30
氮气	11.00	2.70	0.34
氙气	9.08	9.90	0.85
氧气	6.89	0.50	0.32
二氧化碳	7.14	5.57	1.38
乙烯	7.12	1.71	0.64
甲烷	11.85	1.40	1.00
丙烷	10.40	4.18	1.00
丁烷	10.00	6.60	1.20

气体环糊精包结物即使在室温条件下储存 18 个月，仍能保持稳定。若将此包结物溶于水中，则气体将以气泡的形式放出。但环糊精与有些气体

分子形式的包结物并不稳定,例如,在 α -CD存在的情况下,乙炔在水中的溶解度明显增加,但是其 K 值为 0.23 mol/L ($\text{p}K=20.64$),此包结物不稳定。乙烯是一种天然植物激素,即使在浓度仅为 $0.02\sim 1 \text{ ppm}^{\text{①}}$ 的情况下仍能抑制茎的生长,同时起到脱叶剂的作用。早在1957年,Cramer和Henglein就制备出乙烯的环糊精包结物,并对其在上述领域的应用进行了阐述。

药物挥发油在室温下易挥发,制成挥发油-环糊精包结物后,能明显减少药物挥发。研究发现,如果将陈皮和其他药材饮片一起经水提取后制成冲剂,冲剂中基本不含陈皮挥发油,临床疗效受影响;如果将陈皮制成细粉直接加入制粒,临床疗效较好,能明显改善胃脘痞满、胀痛、暖气等症状,但成品溶化性不佳,颗粒沉淀较多。如用环糊精与陈皮挥发油的包结物生产此冲剂,则既可以保证临床疗效,又可提高溶解度,使其符合冲剂的要求。

2) 脂肪酸及脂肪酸酯

脂肪酸、脂肪酸甲酯、脂肪酸乙酯甘油乙酯等都是极合适的客体分子。1944年,Schoch和William^[32]首次对玉米淀粉和脂肪酸包结物的形成进行了描述。1961年,Schlenk和Sand^[33]通过大量实验得到了环糊精-脂肪酸包结物的组成成分。同系列脂肪酸在水溶性环糊精溶液中的溶解度从辛酸开始逐渐增大,可增大 $1.2\sim 30$ 倍;对于较小的脂肪酸分子而言,其在水溶性环糊精水溶液中的溶解度略小于在水中的溶解度。

非极性同系列有机化合物的物理性质,如水中溶解度,通常为其链长度的对数函数。但在环糊精存在的条件下,这种函数关系不能很好地维持,因为不同脂肪酸在形成包结物的过程中,拉伸程度不同。最终形成的管道长度会与脂肪酸分子的真实长度保持一致,平均来说,5个亚甲基(CH_2)对应一个环糊精分子,不同情况下也会出现一定的偏差。当以 α -CD为包结物主体时,C8、C10和C11脂肪酸所形成的包结物管道长度比其他酸分子的真实长度长,这可能是由于这三种酸在形成包结物的过程中比其他酸有更大程度的拉伸,而以 β -CD为包结物主体却出现了相反的结果,C13、C14和C15脂肪酸所占的空间与C12脂肪酸的相同。

3) 核酸及其衍生物

1970年,Hoffman和Bock^[34]对核酸的环糊精包结物进行了研究。他

^① $1 \text{ ppm}=10^{-6}$ 。